

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-518812

(P2004-518812A)

(43) 公表日 平成16年6月24日 (2004.6.24)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

C 25 D 11/00

C 25 D 11/00

C 25 D 11/26

C 25 D 11/26 301

H 01 G 9/04

C 25 D 11/26 302

H 01 G 9/04 301

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2002-516393 (P2002-516393)  
 (86) (22) 出願日 平成13年7月27日 (2001.7.27)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年2月3日 (2003.2.3)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/023613  
 (87) 国際公開番号 W02002/010483  
 (87) 国際公開日 平成14年2月7日 (2002.2.7)  
 (31) 優先権主張番号 09/630, 605  
 (32) 優先日 平成12年8月2日 (2000.8.2)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 596013785  
 ケメット・エレクトロニクス・コーポレー  
 ション  
 Kemet Electronics C  
 orporation  
 アメリカ合衆国サウス・カロライナ州29  
 606, グリーンヴィル, ハイウェイ 3  
 85, サウス・イースト, ビー・オー・ボ  
 ックス 5928  
 P. O. Box 5928, Highw  
 ay 385, S. E., Greenvi  
 lle, South Carolina  
 29606, United States  
 of America

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水性電解液および陽極酸化方法

(57) 【要約】

バルブ金属誘導体陽極の陽極酸化に適した非水性電解液、非水性電解液を用いる陽極酸化方法、および非水性電解液を用いて製造されるコンデンサ。非水性電解液は、少なくとも1つの非ハロゲン含有性の有機酸または無機酸の陰イオンを少なくとも1つのアルカリ金属、アンモニウムまたはプロトン化アミン陽イオンで中和することによって生成される少なくとも1つの可溶塩とグリセリンとを含む非水性電解液を含む；この際、酸陰イオンはリン酸よりも p K a が低い酸に由来する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも 1 つの非ハロゲン含有性の有機酸または無機酸の陰イオンを少なくとも 1 つのアルカリ金属、アンモニウムまたはプロトン化アミン陽イオンで中和することによって生成される少なくとも 1 つの可溶塩とグリセリンとを含む非水性電解液であって、酸陰イオンがリン酸よりも  $pK_a$  が低い酸に由来する、非水性電解液。

## 【請求項 2】

可溶塩が硝酸アンモニウム、硝酸ジメチルエタノールアミン、硫酸ジメチルエタノールアミン、硝酸ジメチルエトキシエタノールアミンまたは硫酸ジメチルエトキシエタノールアミンである、請求項 1 記載の非水性電解液。

10

## 【請求項 3】

可溶塩が硝酸アンモニウムである、請求項 2 記載の非水性電解液。

## 【請求項 4】

含水率が溶液の総重量に基づいて 2 重量%未満である、請求項 1 記載の非水性電解液。

## 【請求項 5】

含水率が溶液の総重量に基づいて 1 重量%未満である、請求項 4 記載の非水性電解液。

## 【請求項 6】

総重量に基づいて約 0.5 重量%～約 15 重量%の可溶塩を含む、請求項 1 記載の非水性電解液。

## 【請求項 7】

総重量に基づいて約 5 重量%～約 10 重量%の可溶塩を含む、請求項 6 記載の非水性電解液。

20

## 【請求項 8】

グリセリンおよび硝酸アンモニウムを含む非水性電解液。

## 【請求項 9】

請求項 1 記載の非水性電解液によって陽極表面全体に均一な陽極酸化皮膜が形成されるまで約 60℃～約 125℃の温度で陽極の陽極酸化を行うことを含む、陽極の陽極酸化方法であって、陽極がバルブ金属由来の窒化物、亜窒化物、酸化物もしくは亜酸化物、またはそれらの合金、それらの混合物もしくはそれらの金属ガラス (metallic glass) 組成物を含むような方法。

30

## 【請求項 10】

温度が約 80℃～約 95℃である、請求項 9 記載の方法。

## 【請求項 11】

温度が約 84℃～約 92℃である、請求項 10 記載の方法。

## 【請求項 12】

陽極が窒化タンタル、窒化ニオブまたは窒化チタンを含む、請求項 9 記載の方法。

## 【請求項 13】

バルブ金属誘導体粉末、および、少なくとも 1 つの非ハロゲン含有性の有機酸または無機酸の陰イオンを少なくとも 1 つのアルカリ金属、アンモニウムまたはプロトン化アミン陽イオンで中和することによって生成される少なくとも 1 つの可溶塩とグリセリンとを含む非水性電解液から製造された陽極を含むコンデンサであって、酸陰イオンがリン酸よりも  $pK_a$  が低い酸に由来し、バルブ金属誘導体がバルブ金属由来の窒化物、亜窒化物、酸化物もしくは亜酸化物またはそれらの合金、それらの混合物もしくはそれらの金属ガラス組成物であるようなコンデンサ。

40

## 【請求項 14】

可溶塩が硝酸アンモニウム、硝酸ジメチルエタノールアミン、硫酸ジメチルエタノールアミン、硝酸ジメチルエトキシエタノールアミンまたは硫酸ジメチルエトキシエタノールアミンである、請求項 13 記載のコンデンサ。

## 【請求項 15】

可溶塩が硝酸アンモニウムである、請求項 14 記載のコンデンサ。

50

## 【請求項 16】

溶液の含水率が溶液の総重量に基づいて2重量%未満である、請求項13記載のコンデンサ。

## 【請求項 17】

溶液の含水率が溶液の総重量に基づいて1重量%未満である、請求項16記載のコンデンサ。

## 【請求項 18】

総重量に基づいて約0.5重量%～約15重量%の可溶塩を含む、請求項13記載のコンデンサ。

## 【請求項 19】

総重量に基づいて約5重量%～約10重量%の可溶塩を含む、請求項18記載のコンデンサ。

## 【請求項 20】

バルブ金属誘導体が窒化タンタル、窒化ニオブまたは窒化チタンである、請求項13記載のコンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 発明の分野

本発明は、バルブ金属誘導体陽極の陽極酸化(anodizing)に適した非水性電解液、非水性電解液を用いる陽極酸化方法、および非水性電解液を用いて製造されるコンデンサに関する。

## 【0002】

## 発明の背景

長年にわたり、いわゆるタンタル固体コンデンサは、単位体積当たりの静電容量が大きいことに加えて信頼性も高いことから、市場の標準規格となっている。1950年代の市場投入以来、タンタル固体コンデンサのサイズは、単位重量当たりの表面積が大きい(すなわち、粒径の小さい)タンタル粉末の登場によって小型化が進んでいる。表面積の大きいタンタル粉末により、同じ陽極酸化の厚さに陽極酸化する場合、旧来のタンタル粉末に比べて、同じ静電容量で、より小型の陽極を用いることが容易になる。

## 【0003】

表面実装式タンタル固体コンデンサが1980年代に幅広く投入されたことにより、タンタルコンデンサの実用性は広がった。タンタル固体コンデンサには製造に用いる二酸化マンガンを対向電極材料のために耐熱性が備わっており、そのためタンタルコンデンサは、液性有機溶媒を基剤とする電解液を含むアルミニウム電解コンデンサに比べて、リフロー・ソルダーリング(reflow-soldering)時の加熱による破壊作用を比較的受けにくい。その結果、小型アルミニウム電解コンデンサが従来用いられていた用途の多くは、表面実装式のタンタル固体コンデンサに転換されている。

## 【0004】

対向電極材料としてこれらのデバイスに従来より存在する二酸化マンガンの代わりに、導電性ポリマーが導入されたことにより、タンタル固体コンデンサの実用性がさらに広がった。導電性ポリマーの導電性が高いために、伝導性ポリマーを備えるタンタル固体コンデンサでは、等価直列抵抗および高周波での静電容量の低下が著しく減少する。導電性ポリマー陰極を有するタンタル固体コンデンサには、コンデンサ内部で短絡が生じた際に発火に対して耐性を持つという別の利点もある。

## 【0005】

最近、デバイスの等価直列抵抗を10ミリオームよりも十分に低くするために並列接続式の陽極素子を多数有する表面実装式タンタル固体コンデンサが投入され、これにより従来はセラミックコンデンサまたは蒸着フィルムコンデンサのみが使用可能であった用途にもタンタル固体コンデンサが用いられるようになった。タンタルコンデンサは一般に、タンタルコンデンサによって置き換えられるセラミックコンデンサまたは蒸着フィルムコンデ

ンサよりもはるかに小型である。

#### 【0006】

上記のようなタンタルコンデンサの改良により、コンピュータ産業および携帯電話産業の爆発的な成長に伴い、タンタルコンデンサの全世界での需要は1950年代の年間数百万点から現在では月に十億点を有に上回るまでに拡大している。タンタルコンデンサ粉末の供給元により、単位重量当たりの表面積は年月を経て改良されてはいるものの、コンデンサ用のタンタルの需要量は1950年代以来着実に増加している。タンタルは自然界で比較的希少な元素であり、需要量の増加と相まって、タンタル粉末の価格はこの40年～50年で40倍またはそれ以上に上昇した。

#### 【0007】

エレクトロニクス産業の成長は、時を追うごとに高い性能のデバイスが安価に得られるようになったために進んでいったと広く認識されている。このように、タンタル固体コンデンサの単位体積当たりの静電容量は時とともに増加し続け、静電容量1単位当たりの価格は低下し続けているが、これは、コンデンサのデバイスが、デバイスの製造コストとデバイスの全世界での累積販売数の対数値との間のいわゆる学習曲線に適合するためには必然的なことである。エレクトロニクス産業の成長率を維持するためには、部品に関するこのような要求価格の学習曲線が達成される必要がある。

#### 【0008】

デバイス製造コストの学習曲線があるにしても、単位重量当たりの表面積を無限に増大させるのは不可能であることが広く認識されている。また、タンタルに対する需要の増加により、タンタル製造業者はタンタルに対する需要を満たすために質の低い鉱石を加工するように強いられている。タンタル1ポンド当たりの精錬コストは、鉱石の質が低くなるにつれて大きく増加する。

#### 【0009】

固体コンデンサのバルブ金属部材のコストを引き下げる試みが行われた際、タンタルに加えて他のバルブ金属を固体コンデンサの製造に用いることが検討された。ニオブという金属は化学的および物理的性質の面でタンタルと最も近い。長年にわたり、ニオブ粉末から固体コンデンサを首尾良く製造するための取り組みが行われてきた。初期のニオブ粉末は不純物を比較的大量に含み、希リン酸中でタンタル陽極の陽極酸化を行うのに通常用いられる温度（すなわち、80℃～90℃）では大きな問題のある酸化物が生じた。25℃未満の陽極酸化温度を用いることにより、ニオブの陽極酸化物における泡状欠陥物の発生は最小限に抑えられることが明らかになった。しかし残念ながら、固体ニオブコンデンサは、高温下（例えば、85℃）で電圧を加えた試験で、漏洩電流の増加およびデバイス短絡が生じることが判明した。

#### 【0010】

最近製造されたニオブ粉末は不純物含有率の点で大きく改善されており、従来の陽極酸化温度（すなわち、80℃～90℃）で陽極酸化を行っても、低い陽極酸化電圧（60ボルトまたはそれ以下）で比較的欠陥の少ない酸化物が生成されと考えられる。陽極酸化を行ったニオブ陽極の湿電池試験で示されるように、同時係属中の米国特許出願第09/143,373号および第09/489,471号に記載された電解液および方法を用いることにより、特に優れた誘電性が得られる。

#### 【0011】

残念ながら、比較的純度の高いニオブ粉末から製造した固体コンデンサも、高温で寿命試験を行うと漏洩電流の増加および短絡障害が生じる。これらの障害は、酸素の陽極酸化物からニオブ基体への移動によって生じることが突き止められている。この障害機構はタンタルコンデンサでも知られているが、その影響はニオブの方がはるかに顕著である。

#### 【0012】

幸いなことに、タンタルおよびニオブに関して、酸素が陽極皮膜からバルブ金属基体に移動するという問題に対する解決策は見いだされ、示されている。2000年3月9日に第20回コンデンサ・抵抗器技術シンポジウム（the 20th Capacitor A

10

20

30

40

50

nd Resistor Technology Symposium)で、テランス・トリップ博士(Dr. Terrance Tripp)は「窒化タンタル: 固体コンデンサ用の新たな基体(Tantalum Nitride: A New Substrate for Solid Capacitors)」(著者: T. Tripp, R. Creasie, B. Cox; シンポジウム予稿集の256~262ページに転載)と題する論文を発表した。この論文は、陽極酸化物からバルブ金属基体への熱による酸素移動の問題をタンタル-タンタル酸化物系に関して述べている。著者らは、デバイス陽極の製造にタンタル粉末の代わりに窒化タンタルまたは亜窒化タンタルに用いることによってこの問題を解決する方法も述べている。(窒化タンタルTa<sub>2</sub>Nは、粉末を陽極体へと固化するために用いる真空焼結の段階で含有窒素の実質的に半分を失い、焼結工程の終了時までに亜窒化タンタルTa<sub>2</sub>Nとなる)。

10

## 【0013】

亜窒化タンタル基体材料に窒素が存在しても、陽極酸化皮膜誘電体の形成は妨げられないと思われる。窒化タンタルまたは亜窒化タンタルの真空焼結によって製造された陽極は、タンタルコンデンサ産業で従来用いられている電解液中、さらには同時係属中の米国特許出願第09/143,373号および第09/489,471号ならびにPCT国際公開公報第00/12783号に記載された電解液中で、陽極酸化を行うことができる。焼結した窒化タンタルまたは亜窒化タンタルの表面に生じた陽極酸化皮膜は、熱による酸化物から基体への酸素移動に対する耐性の点で、タンタル金属の表面に生じた陽極酸化皮膜よりも大きく改善されていることが証明されている。酸素移動に対するこの熱安定性の向上は、トリップ(Tripp)らによる論文の図6に示された、陽極酸化および熱処理を行ったタンタルおよび窒化タンタル基体に関する静電容量-電圧バイアス曲線に明らかに示されている。

20

## 【0014】

トリップ(Tripp)らは、発表したバルブ金属の処理をニオブに拡張し、窒化/亜窒化ニオブ表面の陽極酸化皮膜の方がニオブ金属陽極表面の陽極皮膜よりも、タンタル/亜窒化タンタル表面の陽極皮膜をタンタル金属陽極表面の陽極皮膜と比較した際に認められるのと同じく、酸素移動に対する耐性が根本的に向上することを報告している。トリップらのC. A. R. T. S. の論文の図9(シンポジウム予稿集の261ページ)には、ニオブおよび窒化ニオブ基体表面の熱処理陽極酸化皮膜に関する静電容量-バイアス電圧の関係が示されている。窒化ニオブ表面の陽極皮膜の熱安定性の改善が顕著である。

30

## 【0015】

ファイフ(Fife)の米国特許第6,051,044号は、窒素がニオブ基体中に、窒化物または亜窒化物に存在するよりもかなり低いレベルで存在するために、ニオブ/酸化ニオブ系の熱安定性に少なくともある程度の改善が認められることを開示している。ファイフは、300ppm程度の少ない窒素、より詳細には300ppm~5000ppmの窒素(請求項4)が、先行技術のニオブコンデンサ粉末を上回る改善をもたらすと明記している。

## 【0016】

バルブ金属基体に窒素が存在することによって、陽極酸化物/バルブ金属基体の基体中への酸素拡散に対する熱安定性が向上する機序は、2通りが考えられる。比較的低濃度で存在する窒素は、拡散障壁として作用し、比較的高濃度のオルトリン酸イオン、例えば1~5重量%またはより高濃度のオルトリン酸を含む電解液中で陽極酸化を行ったタンタル陽極に認められる安定性の向上と同様の様式で、陽極酸化の漏電特性が劣化するのに必要な温度および/または時間を増大させるとされる。

40

## 【0017】

ニオブまたはタンタル基体中の窒素の存在によって、陽極酸化/バルブ金属境界面の酸素拡散に対する熱安定性が向上する第2の機序は、特に酸素が比較的大量に存在する場合には、窒素およびバルブ金属基体の比較的稳定な化合物の生成を通じて、酸素拡散過程の化学ポテンシャルを低下させること(すなわち、拡散過程によって遊離する自由エネルギー

50

を減少させること)である。金属の窒化物および亜窒化物の分解のための活性化エネルギーは十分に高いため、寿命試験に用いられる摂氏数百度という温度はバルブ金属窒化物の分解に必要な温度よりも低い。

#### 【0018】

酸素拡散をもたらす化学ポテンシャルを低下させること(酸素拡散阻害剤を用いることに対比して)の有効性は、国際公開公報第00/15555号に例示されている。この特許は、粉末冶金コンデンサ陽極の製造に、ニオブの代わりにNbOに近いある種類の亜酸化ニオブを用いることを記載している。亜酸化ニオブをコンデンサ材料として用いることにより、焼結時の表面積減少に対する耐性が向上し、そのために静電容量保持性が高いだけでなく、漏洩電流レベルも低い陽極が製造されるが、後者はおそらく、陽極酸化物/ニオブ金属系と比べて陽極酸化物/亜酸化ニオブ系の化学ポテンシャルが低いために酸素移動が抑制されることによると思われる。

10

#### 【0019】

ニオブの方が自然界での供給量が多いこと(タンタルよりも約10~20倍多い)、タンタル(16.6 gm/cc)よりもニオブ(8.57 gm/cc)の方が密度が低いこと、ブラジルのある地域に極めて大規模な鉱床があることから、タンタルをニオブで代用することによって材料コストは大きく低下すると考えられるが、ニオブよりもさらに大きな節減が得られる可能性のある他の材料も存在する。

#### 【0020】

チタンは、酸化タンタル(約26)および酸化ニオブ(約41)よりも誘電率ははるかに高い酸化物(約85)を形成することが以前から知られている。チタンは比較的低密度であるほか(4.54 gm/cc)、自然界に多く存在し、地殻中で9番目に多い元素である。

20

#### 【0021】

接着性がある欠陥が比較的少ない電気絶縁性皮膜をチタン表面に形成することは、この材料が陽極酸化用電解液の温度、含水率、プロティシティ(proticity)、ならびに電解液および基体金属双方の塩素混入に対して感受性があるため、極めて困難である。チタンおよびその合金の陽極酸化を円滑に行うための工程は1980年代後半に開発され、メロディー(Melody)によって英国特許出願第2168383号(GB 2168383A)(★訳注1)に記載されている。この特許出願の方法は、ローゼンバーク(Rosenberg)らによる「高純度チタンにおける陽極酸化の機序(Anodizing Mechanism in High Purity Titanium)」と題する論文にも記載されている(「チタン'92(Titanium'92)」、第7回国際チタン会議(7th International Conference on Titanium)、San Diego, California、1992で発表)。

30

#### 【0022】

この英国特許出願第2168383号(GB 2168383A)の方法を用いて、チタン陽極の表面に質の高い誘電体皮膜を容易に生成させることはできるが、残念ながら、チタン表面の陽極酸化皮膜は、室温でも陽極酸化物から金属基体中への酸素拡散を起こす。酸素のチタン中への固溶解度は極めて高く(ほぼ25重量%)、亜酸化チタンの生成に関する自由エネルギーも同様である。このように、チタン固体コンデンサ陽極はニオブ固体コンデンサ陽極よりも熱劣化に対する感受性ははるかに高い。

40

#### 【0023】

ニオブと全く同じように、チタンは窒化物TiNおよび一連の亜酸化物を形成する。これらの材料は導電性が高く、化学的に比較的不活性である。窒化チタンまたは亜酸化チタンから製造した陽極は、タンタルまたはニオブと同様の理由で、非常に熱安定性の高い陽極酸化皮膜を生じると予想できることは明らかであるが、残念ながら、これらの材料は水溶液中で正のバイアスが加わると酸素を発生し、障壁タイプの陽極酸化皮膜を生じない(または、生じるにしてもその効率が極めて低いため、実用的なあらゆる目的に関して、陽極酸化皮膜は存在しない状態のままである)。

50

## 【0024】

この種の材料を試験する目的で、GFSケミカル社（GFS Chemical Company）から入手した窒化チタン粉末にプレス加工を行って陽極圧縮物とした。これらの陽極圧縮物には、陽極体を囲む外皮の比較的狭い表面積を通過する電流の流れの検討を容易にするために、焼結陽極の内部表面への電流の流れが最小限となるように、材料の理論的密度に近づけるようなプレス加工を行った。陽極圧縮物には電氣的接触用のタンタル線を包埋した。続いて、窒化タンタル陽極圧縮物の焼結を1,600℃で20分間行い、材料に関する理論的密度の固化窒化チタン陽極体を製造した。

## 【0025】

コンデンサを製造する目的の場合、粉末冶金バルブ金属陽極圧縮物は一般に、陽極の内部表面積を大きくして利用するためにバルブ金属の理論的密度の1/3～2/3として製造されることに注意されたい。上記の窒化チタン陽極体は、箔片の挙動を検討するのと同様に、従来の多孔性陽極の細孔内部の反応によって生じる気体発生などの現象による問題をなくして、固化した材料の陽極酸化による挙動を検討する試験目的のみに製造したものである。

## 【0026】

続いて、この十分に高密度（full-density）の窒化チタン陽極の希リン酸中での陽極皮膜形成特性を、85℃の0.1%リン酸を入れたステンレス製ビーカー内に陽極を懸架し、陽極が正のバイアスとなる直流電圧を適用することによって評価した。水素還元電位に達すると直ちに、ステンレス製ビーカーの側に水素が発生し、陽極表面に酸素が発生した。陽極皮膜形成の徴候は認められず、印加電圧を高めると電流が増加することが明らかになった；この電流は陽極酸化皮膜の成長時とは異なり、時間が経過しても減衰しなかった。

## 【0027】

この実験で気体が発生し、陽極皮膜形成が生じなかったことは、高温の希酸中でチタン陽極の陽極酸化を行うことによって得られる結果と同様である（しかし、それよりもさらに顕著である）。英国特許出願第2168383号（GB 2168383A）に記載の電解液および方法を用いることによって好結果が得られたことに鑑みて、十分に高密度の窒化チタン陽極を、ステンレス製ビーカー内に入れた25℃の85%リン酸/N-メチル-2-ピロリドンの10容積%溶液中に浸漬した（英国特許第2168383号（GB 2168383A）の好ましい態様の1つ）。この窒化チタン陽極は、約5ミリアンペア/cm<sup>2</sup>の定電流で100ボルトを十分に上回っても容易に陽極酸化が可能であることが明らかになった。別の窒化チタン陽極体（十分に高密度のもの）は、同じく約5ミリアンペア/cm<sup>2</sup>で、100ボルトまでは陽極酸化がなされた。100ボルトに達すると、タンタル、アルミニウムおよび電解コンデンサの製造に用いられる他のバルブ金属材料の場合と同じく、電流は時間の経過に伴って初期値の1%未満の値まで減衰した。このように、英国特許第2168383号（GB 2168383A）記載の電解液および方法を用いることにより、チタンの窒化物および亜酸化物と同様に、水性電解液中では陽極酸化が困難または不可能なことが判明しているバルブ金属の誘導体の陽極酸化を行えることが示された。

## 【0028】

英国特許第2168383号（GB 2168383A）の電解液および方法は先行技術よりも大きく進歩しているが、これらの方法および電解液には製造という見地からはいくつか欠点がある。この特許の極性非プロトン性溶媒は、陽極酸化用タンクの給排水システムに含めることが難しい。また、気密陽極酸化タンク用カバー、電解液の含水率を低下させるための減圧処理などを用いずに、30℃またはそれ未満で陽極酸化を行いながら、英国特許第2168383号（GB 2168383A）の電解液の含水率を2重量%未満に維持することも難しい。これらの電解液には激しい溶媒作用があるため（電解液が存在すると床材および機械仕上げ面、さらには作業員の衣類を腐食させる傾向がある）、英国特許第2168383号（GB 2168383A）の電解液が床、装置または作業員を

濡らさないよう、陽極酸化を行った陽極は陽極酸化用タンクから洗浄装置へ慎重に移す必要がある。

【0029】

英国特許第2168383号(GB 2168383A)の電解液/方法には、技術/工程面の欠点もある。この特許の電解液の抵抗率は、これらの電解液が有用なことが判明している陽極酸化温度(すなわち、約30℃未満)では過度に高い抵抗率を示す傾向があり、一般に1kHzで1,000Ω-cmを超える。微粉末化したバルブ金属から製造し、低印加電圧用に設計した粉末冶金陽極の急速かつ徹底的な陽極酸化には、電解液の陽極酸化温度での抵抗率が1kHzで約500Ω-cm未満、好ましくは250Ω-cmまたはそれ未満の程度であることが必要なことが明らかになっている。

10

【0030】

英国特許第2168383号(GB 2168383A)の電解質溶媒の非プロトン性(これは、チタン金属などのように非常に反応性の高い基質の陽極酸化過程における有害反応を最小限に抑えるために必要である)は、微粉末化した材料から製造される多孔性陽極の陽極酸化において、さらに別の問題を生じさせる。すなわち、静電気誘引のためにオルトリン酸イオンが陽極体内部に蓄積する傾向があり、これに伴って陽イオン(できるだけ低い電解液抵抗率を得るためにアミン塩を用いると仮定した場合)が陰極表面に蓄積する。陽極体内部のオルトリン酸イオンは含水率の低い電解液と反応してオルトリン酸を形成する。オルトリン酸は非プロトン性溶媒中ではほとんどイオン化しないため、その結果、陽極体内部の電解液の抵抗率は高度に上昇し、陽極酸化時間を非常に長くしなければ、不完全な内部酸化物の形成がもたらされる。

20

【0031】

発明の概要

本発明は、少なくとも1つの非ハロゲン含有性の有機酸または無機酸の陰イオンを少なくとも1つのアルカリ金属、アンモニウムまたはプロトン化アミン陽イオンで中和することによって生成される少なくとも1つの可溶塩とグリセリンとを含む非水性電解液を対象とする。酸陰イオンはリン酸よりもpKaが低い酸に由来する。特に本発明は、グリセリンおよび硝酸アンモニウムを含む非水性電解液に関する。

【0032】

本発明はさらに、非水性電解液によって陽極表面全体に均一な陽極酸化皮膜が形成されるまで約60℃～約125℃、特に80℃～約95℃の温度で陽極の陽極酸化を行うことを含む、陽極酸化方法であって、陽極がバルブ金属由来の窒化物、亜窒化物、酸化物もしくは亜酸化物、またはそれらの合金、それらの混合物もしくはそれらの金属ガラス(metallic glass)組成物を含む方法を対象とする。

30

【0033】

本発明はまた、バルブ金属誘導体粉末、および、少なくとも1つの非ハロゲン含有性の有機酸または無機酸の陰イオンを少なくとも1つのアルカリ金属、アンモニウムまたはプロトン化アミン陽イオンで中和することによって生成される少なくとも1つの可溶塩とグリセリンとを含む非水性電解液から製造された陽極を含むコンデンサであって、酸陰イオンがリン酸よりもpKaが低い酸に由来し、バルブ金属誘導体がバルブ金属由来の窒化物、亜窒化物、酸化物もしくは亜酸化物またはそれらの合金、それらの混合物もしくはそれらの金属ガラス組成物であるようなコンデンサも対象とする。

40

【0034】

発明の詳細な説明

窒素または酸素などの別の元素を含む、窒化チタンなどのチタン由来の材料は、化学ポテンシャルに基づく陽極酸化物から基体中への酸素拡散を軽減し、陽極酸化過程における材料の反応性を低下させるのに役立つことが見いだされた。窒化物または亜酸化物などのチタン化合物の反応性が低くなれば、極性非プロトン性溶媒を用いて電解液の陽極酸化を行う必要がなくなる。これらの材料には水溶液中では陽極酸化を行えないが、含水率が約2%未満である、多価アルコールなどの極性プロトン性溶媒中では陽極酸化を行えることが

50



明らかになった。

【0035】

さらに、陽極酸化皮膜からの酸素移動に対する耐性が向上した、窒化チタンなどのチタン由来の材料の陽極酸化を、英国特許第2168383号(GB 2168383A)記載の方法の上限である約30℃を上回る温度で円滑に行えることも見いだされた。より詳細には、タンタル陽極で従来用いられているのと同程度の陽極酸化温度(すなわち、80℃～90℃)を首尾良く用いることが明らかになった。相乗効果として、多価アルコールを基剤とする陽極酸化用電解液を大気との接触下で80℃～90℃の温度に維持すると平衡含水率は約1重量%に達するが、これは酸素拡散耐性のあるチタン由来材料の陽極酸化に適した範囲に十分に含まれる。

10

【0036】

種々の多価アルコールの、本発明の電解液における使用に対する適合性は、熱安定性、誘電率および沸点(ならびにこれに伴う蒸発速度)を含む、いくつかの要因によって決まる。多価アルコールであるグリセリン(glycerine)(「グリセロール」、「グリセリン(glycerin)」、「1, 2, 3-プロパントリオール」などとしても知られる)は、本発明の電解液系における使用に適している点で、多価アルコールの中でも比類がない。

【0037】

グリセリンは、80℃～90℃の温度で空気との接触下において優れた熱安定性を有する。グリセリンは25℃での誘電率も42.5と比較的高いため、溶解した塩のイオン化を引き起こして導電性電解液を生じさせる。グリセリンの沸点は289℃と高く、80℃～90℃での蒸気圧が低いため、90℃の陽極酸化用タンク内でも電解液の蒸発はわずかし

20

か起こらない。これに対して、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオールおよびブタンジオールは、いずれも沸点が230℃またはそれ未満であり、80℃～90℃での蒸発速度が過度に高い。さらに、低分子量ジオールのいくつか、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコールおよびヘキサレングリコールなどはある程度毒性がある物質であり、作業者がこれらの物質からの液体/蒸気に曝露されないように注意を払う必要がある。これに対して、グリセリンの毒性ははるかに程度が低い。

【0038】

グリセリンは数多くの供給元から容易に、しかも大量かつ安価に入手することができる。合成グリセリンの方が天然(動物)源からのグリセリンよりも好ましいが、これは後者が、焦げると暗色の沈着物を形成し、80℃～90℃で用いた場合に電解液を黒くさせるタンパク質様物質を100ppmまたはそれ以上含む傾向があるためである。

30

【0039】

グリセリンに可溶性のオルトリン酸塩は、細孔構造を有する多孔性陽極の陽極酸化が80℃～90℃で効率的に行われるために十分な導電性のある電解液をもたらさない。その後、オルトリン酸塩が必ずしも適した電解液をもたらす必要はないことが見いだされた。

【0040】

窒素などの酸素移動抑制性元素をごく微量含むタンタルおよびニオブなどのバルブ金属の陽極酸化に用いられる電解液は一般に、陽極酸化中に陽極酸化皮膜に取り込まれるリン酸(オルトリン酸イオン)を含む。取り込まれたリン酸基は陽極皮膜における酸素移動を抑制するように作用する。窒化タンタル、窒化ニオブまたは窒化チタンなどのバルブ金属由来の基体上に形成された皮膜の熱安定性に対しては、陽極酸化の前に基体中に酸素移動抑制性元素が十分量存在するために、酸素取り込み型のリン酸基の必要性はほとんどないように思われる。

40

【0041】

リン酸よりも強い(すなわち、グリセリン中でのpKaがリン酸よりも低い)非ハロゲン含有性の有機酸または無機酸のイオン化しうる水素原子を、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオンおよび/またはプロトン化アミンイオンによって置換することによって生成

50

される、グリセリン溶解性および熱安定性のある反応生成物（塩）は、イオノゲンとして優れた結果をもたらすことが見いだされた。適したイオノゲンには、硝酸アンモニウム、硝酸ジメチルエタノールアミン、硫酸ジメチルエタノールアミン、硝酸ジメチルエトキシエタノールアミンおよび硫酸ジメチルエトキシエタノールアミンが含まれるが、これらに限定されない。これらのイオノゲンのうち、硝酸アンモニウムは特に望ましい特性を有する。硝酸アンモニウムはグリセリンに直ちに溶解する上、材料とともに単に攪拌するだけで、室温で10重量%を上回る硝酸アンモニウムを含む溶液を調製することができる。

#### 【0042】

硝酸アンモニウムのグリセリン溶液は、硝酸の $pK_a$ が低いことに加えて、アンモニウムイオンの多価アルコールへの溶解性が高く、アンモニウムイオンおよび硝酸イオンのいずれも当量電導度が高いことから、高い導電性／低い電気抵抗率が得られる。以下の表は、硝酸アンモニウムおよびリン酸水素二カリウムのグリセリン溶液の約85℃での抵抗率を比較したものである。

85℃での1kHz抵抗率( $\Omega\text{-cm}$ )

濃度	$K_2HPO_4$	$NH_4NO_3$
1 重量%	1950	840
2 重量%	1076	456
5 重量%	530	185
10 重量%	383	93

#### 【0043】

硝酸アンモニウム溶液の方が導電性のはるかに高いことが容易に認められる。

#### 【0044】

約1重量%の水を含む硝酸アンモニウムの85℃～90℃のグリセリン溶液は、窒化チタン基体の表面に高絶縁性の陽極酸化皮膜を生成しうることが見いだされた。

#### 【0045】

したがって、本発明は、グリセリン、ならびに非ハロゲン含有性の有機酸または無機酸の陰イオンとアルカリ金属、アンモニウムおよび／またはプロトン化アミン陽イオンとの中和によって生成される少なくとも1つの可溶塩を含む非水性溶液を対象とする。酸陰イオンは、硝酸および硫酸などを含むがこれらに制限されない、リン酸よりも $pK_a$ が低い酸から形成される。可溶塩は硝酸アンモニウムであることが好ましい。

#### 【0046】

非水性溶液とは、溶液が5重量%の水、好ましくは2重量%未満の水、より好ましくは1重量%未満の水を有することを意味する。

#### 【0047】

グリセリン溶液中の可溶塩の量は、溶液の総重量に基づいて約0.5～約15重量%、好ましくは約5～約10重量%である。

#### 【0048】

本発明によるグリセリン溶液は、陽極の陽極体細孔および間隙の内部で、リン酸塩類似体のグリセリン溶液よりも高い割合でその導電性を保つ。硝酸アンモニウムのグリセリン溶液は80℃～90℃での熱分解に対して予想外に安定であり、空気に曝露させた場合にこの温度で約0.5～1重量%の平衡含水率に達する傾向にある。熱安定性および平衡含水率を兼ね備えることから、これらの溶液は、バルブ金属またはバルブ金属由来の窒化物、亜窒化物もしくは亜酸化物の陽極酸化を80℃～約90℃で行うのに非常に適している。

#### 【0049】

上記の塩のこのようなグリセリン溶液を用いて得られる陽極酸化用の非水性電解液は、バルブ金属ならびにバルブ金属由来の窒化物および亜酸化物の陽極酸化を行うのに適している。適したバルブ金属窒化物には、窒化チタン、窒化ニオブおよび窒化タンタルが含まれるが、これらに限定されない。適したバルブ金属亜酸化物には亜酸化チタンが含まれるが、これらに限定されない。

## 【0050】

本発明は、バルブ金属由来の窒化物、亜窒化物、酸化物、亜酸化物またはそれらの合金、それらの混合物もしくはそれらの金属ガラス組成物から製造された陽極の陽極酸化の方法を対象とする。陽極酸化は、非水性電解液によって陽極表面全体に均一な陽極酸化皮膜が形成されるまで、約60℃～約125℃の温度で行われる。皮膜の厚さは印加電圧によって決まる。

## 【0051】

陽極酸化温度は、好ましくは約80℃～約95℃であり、より好ましくは約84℃～約92℃である。

## 【0052】

本発明はさらに、バルブ金属誘導体粉末から製造された陽極の陽極酸化を非水性電解液を用いて行うことによる、コンデンサの製造も対象とする。バルブ金属誘導体粉末は、バルブ金属由来の窒化物、亜窒化物、酸化物もしくは亜酸化物、またはそれらの合金、それらの混合物もしくはそれらの金属ガラス組成物である。

## 【0053】

本開示の精神から逸脱することなく、本発明の溶媒および／または溶質にわずかな修正を加えうることが理解される必要があり、例えば、少量のオルトリン酸（最大で溶解度の限界まで）を電解液に有利に添加することができると予想され、ポリプロピレングリコールなどの少量のジオールは本発明の電解液に悪影響を及ぼさないと考えられる。

## 【0054】

実施例実施例 1

GFS社の窒化チタン粉末から、0.14グラムの陽極体を理論的密度近くまでプレス加工し、1600℃で20分間焼結して、極めて粗い表面を有するほぼ固体状のスラグを製造した。この物体をタンタル製ライザーワイヤーにより、275グラムのグリセリン（含水率約1%）中に15グラムの硝酸アンモニウムを80℃～90℃の溶液で含む250mlステンレス製ビーカー内に懸濁した。

## 【0055】

20ミリアンペアの電流を電圧が20ボルトに達するまで加え（約11分間）、続いて電流の「エージダウン（age down）」を一晩かけて行った。電圧を加えた状態で約15.5時間後に電流は0.015～0.017ミリアンペアに減衰していたが、これは出発材料の不純物含有率の高さ（炭素および鉄が500ppmを上回る）を考えると極めて低い値である。

## 【0056】

本実施例は、硝酸アンモニウムのグリセリン溶液によって80℃～90℃で窒化チタンの陽極酸化を行えることを示している。

## 【0057】

実施例 2

従来のバルブ金属の陽極酸化を行った場合の本発明の電解液の有効性を検討するために、浸漬表面積が約40cm<sup>2</sup>のタンタル箔片の陽極酸化を、5重量%の硝酸アンモニウムを含むグリセリン溶液（約1%の水を含む）中にて86℃で行った。1ミリアンペア/cm<sup>2</sup>の電流密度を用いた（全電流40ミリアンペア）ところ、100ボルトに達するまでの時間は約4分20秒であった。続いて、箔片の「エージダウン」を通常の通りに行った。電圧を加えた状態で、1分後の電流は2.72ミリアンペアであり、5分後は1.10ミリアンペア、31分後は0.22ミリアンペア、40分後は0.179ミリアンペアであった。

## 【0058】

本実施例は、本発明の電解液が、電解コンデンサの製造における陽極酸化物の形成に一般に用いられる電位レベルで、従来のバルブ金属であるタンタルの箔片の陽極酸化を行えることを示している。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 9 】

## 実施例 3

本発明の電解液によって、静電容量の比較的大きい粉末冶金陽極の深い陥凹部および間隙の陽極酸化を行えるか否かを明らかにするために、以下の実験を行った：ショウワ（Shoowa）S-506 タンタル粉末から製造し、80℃の希リン酸中で20ボルトまでの陽極酸化を行うと静電容量が約650マイクロファラッドとなる8個の陽極をアルミニウム製プロセスバーと溶接し、温度を84℃～92℃に維持した小型の陽極酸化用タンクに入れた、5重量%の硝酸アンモニウムを含むグリセリン溶液（含水率約1%）中に懸架した。陰極スクリーンの隔離幅（すなわち、陽極の底部と陰極スクリーンの上部との間の距離）には1cmより幾分小さい値を用いた。

10

【 0 0 6 0 】

0.9アンペアの電流（約9マイクロアンペア／マイクロファラッド・ボルト）を、陽極が20ボルトに達するまで加えた。20ボルトに達するまでに要した時間は約15分間であった。続いて、陽極の電位をさらに6時間10分保った。次に陽極を脱イオン水ですすぎ洗いし、85℃で乾燥させた上で、静電容量および直流漏洩電流の計測値を得るために、17重量%リン酸中で湿電池の試験を行った。結果は以下の通りである。

部品 番号	120Hzの静電容量 (マイクロファラッド)	60秒間の充電による直流漏洩電流(D.C.L.) (ナノアンペア/マイクロファラッド・ボルト)
1	656.92	0.34
2	641.00	0.52
3	652.66	0.87
4	660.73	0.53
5	650.05	0.59
6	651.54	0.94
7	653.04	0.48
8	648.49	2.03
平均	651.80	0.788
標準偏差	5.84	0.541

20

【 0 0 6 1 】

このデータは、陽極のすべてが完全に陽極酸化されたことを示している。静電容量の標準偏差が5.84マイクロファラッドであり、これは650マイクロファラッドという静電容量の目標値からみて極めて小さい。直流漏洩電流のデータも、オルトリン酸イオンが存在しないにもかかわらず、この酸化物が漏洩電流の点で高品質であることを示している。

30

【 0 0 6 2 】

比較試験では、同じ定格（すなわち、650マイクロファラッド）の陽極バーに対して、10重量%リン酸水素二カリウム／グリセリン溶液中にて90℃で20ボルトまでの陽極酸化を行った。これらの陽極の電位を同程度の期間（すなわち、約6時間）にわたって保ったところ、それらの内部の陽極酸化は不完全であることが明らかになった。破断した陽極では、中央部の色調が外側の陽極の色調とは異なっていた（酸化物の厚さの違いを意味する）。この実験の結果は、本発明の工程／電解液の目的のために陽極細孔内部に十分な導電性が得られる程度には、リン酸のpKaが十分に低くないことを示している。

40

【 0 0 6 3 】

リン酸塩を用いた場合に陽極の内部の陽極酸化が不完全なのは、リン酸のpKaが高すぎるためであり、電解液の抵抗率（5%NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>／グリセリン溶液中、抵抗率=185Ω-cm、10%K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>／グリセリン溶液中、抵抗率383Ω-cm、いずれも90℃）のためではないことは、10重量%ギ酸カリウム／グリセリン溶液の90℃での抵抗率（140Ω-cm）は、5重量%硝酸アンモニウム／グリセリン溶液（185Ω-cm）よりもさらに低い、試験に用いた650マイクロファラッド陽極の陽極酸化（20ボルト）に用いたところ、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>／グリセリン電解液よりも陽極内部のさらに多く

50

の割合で陽極酸化が不完全であったという事実によって示されている。これは、グリセリン中でのギ酸の  $pK_a$  がさらに高いこと（リン酸よりも）によってのみ説明が可能である。

【0064】

さらに、本発明の電解液、すなわち硝酸アンモニウムのグリセリン溶液は、本発明の工程の目的に有用な温度範囲、すなわち約  $60^{\circ}\text{C} \sim 125^{\circ}\text{C}$ 、より詳細には約  $80^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$  の温度範囲での熱安定性が予想外に高い。硝酸アンモニウム濃度が10重量%であっても、 $90^{\circ}\text{C}$ での電解液の変色は緩徐であり、この温度で当初の抵抗率を少なくとも3週間維持する。

【0065】

10

実施例4

5重量%硝酸アンモニウム／グリセリン溶液の試料を、ステンレス製ビーカーに入れて大気との接触下に置き、 $80^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ の温度に1週間保った。この期間中に、さまざまな陽極およびバルブ金属の薄片の陽極酸化をこの電解液中で行った。

【0066】

$80^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ に1週間置いた後に、電解液の試料を分析に供した。その結果を以下に示す。

含水率 =  $0.895\%$

(カール・フィッシャー分析による測定)

クロム =  $0.08 \text{ ppm}$

20

鉄 =  $0.60 \text{ ppm}$

ニッケル =  $0.17 \text{ ppm}$

(以上はICP分析により測定)

【0067】

5重量%硝酸アンモニウム／グリセリン溶液の第2の試料を、小型の陽極酸化用タンクに入れて大気との接触下に置き、 $80^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ の温度に6週間保った。この期間中に、さまざまな陽極およびバルブ金属の薄片の陽極酸化をこの電解液中で行った。

【0068】

$80^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ に6週間置いた後に、電解液の試料を分析に供した。その結果を以下に示す。

30

含水率 =  $0.715\%$

(カール・フィッシャー分析による測定)

クロム =  $0.07 \text{ ppm}$

鉄 =  $0.51 \text{ ppm}$

ニッケル =  $0.17 \text{ ppm}$

(以上はICP分析により測定)

【0069】

硝酸アンモニウムのグリセリン溶液である電解液は、 $80^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ で熱分解および抵抗率の変化の点で極めて安定であり、ステンレス鋼を浸食する腐食性副生成物も生じなかった。

40

【0070】

硝酸アンモニウムのグリセリン溶液(10%)は、加熱板に載せてスライドガラス上で摂氏数百度に加熱すると穏やかに気体に分解され、灰または炭をほとんど残さない。この試験中に激しい反応の所見はみられなかった。

【0071】

これに対して、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルまたはポリエチレングリコールジメチルエーテルなどの、沸点の高い他の極性溶媒中にある硝酸アンモニウムの溶液(5%~10%)は、 $80^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ で急速に分解し、この温度範囲でわずか1~2時間後には化学組成の不明な暗赤色~褐色の溶液を生じる。

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
7 February 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/10483 A2

- (51) International Patent Classification: C25D 11/00 (31) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, FR, GB, GR, GU, GM, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, KP, KG, KZ, LC, LE, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (11) International Application Number: PCT/US01/23613 (32) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GN, GU, GW, ML, MR, NE, NG, SN, TD, TG).
- (13) International Filing Date: 27 July 2001 (27.07.2001) (14) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GN, GU, GW, ML, MR, NE, NG, SN, TD, TG).
- (15) Filing Language: English (16) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/630,605 2 August 2000 (02.08.2000) US
- (71) Applicant: KEYMET ELECTRONICS CORPORATION (US/US), P.O. Box 5928, Highway 383 S.E., Greenville, SC 29606 (US)
- (72) Inventors: MELODY, Brian, John; 134 Woody Creek Road, Geer, SC (US); KIMARD, John, Terry; 108 Mount Vernon Circle, Geer, SC (US); WHILLER, David, Alexander; 203 River Drive, Williamsburg, SC 29097 (US); LESSNER, Philip, Michael; 140 Circle Skips Drive, Simpsonville, SC (US)
- (74) Agent: WOLFFE, Susan, A.; Besser & Woods, Ltd., Eleventh Floor, 1001 O Street, N.W., Washington, DC 20001-4597 (US)

Published:  
— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/10483 A2

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTES AND METHOD FOR ANODIZING

(57) Abstract: Non-aqueous electrolyte solutions suitable for anodizing valve metal derivative anodes, methods of anodizing using non-aqueous electrolyte solutions, and capacitors prepared with non-aqueous electrolyte solutions. The non-aqueous electrolyte solution comprises glycine and at least one soluble salt formed by the anionization of at least one non-halogen-containing organic or inorganic acid anion with at least one alkali metal, ammonium, or protonated amine cation. Whereas the acid anion is derived from an acid having a pKa lower than phosphoric acid.

WO 02/10483

PCT/US91/23413

**Non-Aqueous Electrolytes and Method for Anodizing****Field of the Invention**

5 The present invention is directed to non-aqueous electrolytic solutions suitable for anodizing valve metal derivative anodes, to methods of anodizing using non-aqueous electrolytic solutions, and to capacitors prepared with non-aqueous electrolytic solutions.

**Background of the Invention**

10 For many years, so-called solid tantalum capacitors have set the market standard for high capacitance per unit volume combined with high reliability. Since their introduction in the 1950's, solid tantalum capacitors have continued to shrink in size due to the introduction of tantalum powders having higher surface area per unit weight (i.e., smaller particle size). High surface area tantalum powders facilitate the  
15 use of smaller anodes having the same capacitance when anodized to equivalent anodic oxide thickness compared with older tantalum powders.

The utility of tantalum capacitors has been extended by the widespread introduction of surface mount solid tantalum capacitors in the 1980's. The heat-resistance properties inherent to solid tantalum capacitors due to the manganese dioxide counter electrode material used in the fabrication renders tantalum capacitors  
20 relatively immune to the destructive effects of heating during reflow-soldering compared with aluminum electrolytic capacitors which contain a liquid, organic-solvent-based electrolyte. Consequently, a large fraction of the applications which formerly utilized miniature aluminum electrolytic capacitors have been converted to solid tantalum capacitors of the surface mount configuration.  
25

Further, extending the utility of solid tantalum capacitors has been the introduction of inherently conductive polymers as counter electrode materials in place of the manganese dioxide traditionally present in these devices. The high electrical conductivity of inherently conductive polymers gives rise to a significant reduction  
30 in equivalent series resistance and loss of capacitance at higher frequencies in solid tantalum capacitors containing them. Solid tantalum capacitors with conductive

WO 02/10483

PCT/US01/23613

polymer cathodes have the additional advantage of being resistant to ignition in the event of a short circuit occurring within the capacitor.

The recent introduction of surface mount, solid tantalum capacitors having multiple anode elements in parallel to reduce the equivalent series resistance of the devices to well under 10 milliohms further extends the use of solid tantalum capacitors to applications where previously only ceramic or metallized film capacitors could be used. The tantalum capacitors are generally much smaller than the ceramic or metallized film capacitors which they replace.

The improvements in tantalum capacitors, described above, combined with the explosive growth in the computer and mobile telephone industries have resulted in the growth in worldwide demand for tantalum capacitors from a few million pieces per year in the 1950's to well over a billion pieces per month today. In spite of the improvements in surface area per unit weight made by the suppliers of tantalum capacitor powder over the years, the demand for tantalum for capacitor purposes has grown steadily since the 1950's. Tantalum is a relatively rare element in nature, and this fact coupled with increasing demand, has resulted in a forty-fold or more increase in the price of tantalum powder over the past forty to fifty years.

It is widely recognized that the growth of the electronics industry is driven by greater device performance at lower cost, as time advances. Thus, while the capacitance per unit volume continues to increase, the price per unit of capacitance for solid tantalum capacitors continues to decrease with time, as it must in order for these devices to conform to the so-called learning curve of device manufacturing cost versus the logarithm of the cumulative number of devices sold worldwide. This learning curve of the cost requirements for components must be satisfied in order to maintain the growth rate of the electronics industry.

It is widely recognized that, in spite of the device manufacturing cost learning curve, surface area per unit weight of tantalum cannot be increased indefinitely. It is also recognized that the increasing demand for tantalum is forcing tantalum producers to process lower quality ores in order to meet demand for the metal. The extraction cost per pound of tantalum increases significantly with decreasing ore quality.

In an effort to reduce the cost of the valve metal component of solid capacitors, other valve metals in addition to tantalum have been tested for use in solid capacitor



WO 02/10483

PCY/US01/23613

manufacture. The metal, niobium, is most closely related to tantalum in chemical and physical properties. For many years, attempts have been made to fabricate successful solid capacitors from niobium powder. Early niobium powders contained a relatively large amount of impurities and gave rise to highly flawed oxide during anodization at the temperatures normally used to anodize tantalum anodes (i.e., 80°C to 90°C) in dilute phosphoric acid. It was found that the production of blister-like flaws in the anodic oxide on niobium could be minimized through the use of anodizing temperatures below about 25°C. Unfortunately, solid niobium capacitors were found to give increasing leakage current and shorted devices upon testing under voltage at elevated temperatures (e.g., 85°C).

Niobium powders prepared recently appear much improved with respect to impurity content and may be anodized at traditional anodizing temperatures (i.e., 80°C to 90°C) with the production of relatively flaw-free oxide at low anodizing voltages (60 volts or less). Particularly good dielectric properties, as indicated by wet-cell testing of anodized niobium anodes, are obtained through the use of the electrolytes and methods described in co-pending applications, No. 09/143,373 and No. 09/489,471.

Unfortunately, even solid capacitors manufactured from relatively pure niobium powder are subject to increasing leakage current and short circuit failures on life test at elevated temperature. The failures have been traced to the migration of oxygen from the anodic oxide into the niobium substrate. This failure mechanism is also known in tantalum capacitors, but the effect is much more pronounced with niobium.

Fortunately, a solution to the problem of oxygen migration from the anodic film to the valve metal substrate has been found and has been demonstrated for tantalum and niobium. On March 9, 2000, at the 20th Capacitor And Resistor Technology Symposium, Dr. Terrance Tripp presented a paper, entitled, "Tantalum Nitride: A New Substrate for Solid Capacitors" (Authors: T. Tripp, R. Crossi, B. Cox; reprinted in the symposium proceedings, on pages 256-262). This paper describes the anodic oxide-to-valve metal substrate thermally-driven oxygen migration problem for the tantalum-tantalum oxide system. The authors also describe a method of overcoming this problem via the substitution of tantalum nitride or sub-nitride for tantalum powder in the fabrication of device anodes (the tantalum nitride, TaN, actually loses

WO 02/10483

PCT/US01/23613

half of its nitrogen content during the vacuum sintering step used to consolidate the powder into an anode body, becoming tantalum sub-nitride,  $Ta_3N_5$ , by the end of the sintering process).

5 The presence of nitrogen in the tantalum sub-nitride substrate material does not appear to interfere with the formation of the anodic oxide film dielectric. Anodes prepared by vacuum sintering tantalum nitride or sub-nitride may be anodized in the electrolytes traditionally used in the tantalum capacitor industry as well as the electrolytes described in co-pending applications, No. 09/143,373 and No. 09/489,471 as well as PCT No. WO 00/12783. The anodic oxide films produced on sintered  
10 tantalum nitride or sub-nitride have proven to be greatly improved with respect to resistance to thermally driven oxygen migration, oxide-to-substrate, compared with anodic oxide films grown upon tantalum metal. This enhanced thermal stability toward oxygen migration is clearly demonstrated in the capacitance versus voltage bias curves for anodized and heat-treated tantalum and tantalum nitride substrates, depicted in Figure 6 of the paper by Tripp, et. al.

15 Tripp, et. al., have extended their treatment of valve metals to niobium and have reported the same fundamental increase in resistance to oxygen migration for anodic oxide films on niobium nitride/sub-nitride compared with anodic films on niobium metal anodes as they observe for anodic films on tantalum/sub-nitride compared to  
20 anodic films on tantalum metal anodes. Figure 9 of their C.A.R.T.S. paper (page 261 of the symposium proceedings) depicts the capacitance versus bias voltage for heat-treated anodic oxide films on niobium and on niobium nitride substrates. The improvement in stability for the anodic film on the niobium nitride is marked.

25 Fife, U.S. Patent No. 6,051,044, discloses that at least some improvement in thermal stability of the niobium/niobium oxide system is realized by the presence of nitrogen in the niobium substrate at levels considerably below those present in the nitride or sub-nitride. Fife specifies as low as 300 ppm nitrogen and, more particularly, 300 ppm to 5000 ppm nitrogen (claim 4) constitutes an improvement over prior art niobium capacitor powders.

30 The mechanism by which the presence of nitrogen in the valve metal substrate gives rise to greater thermal stability of the anodic oxide/valve metal substrate with respect to oxygen diffusion into the substrate appears to be twofold. Nitrogen present

WO 02/10483

PCT/US91/23613

at relatively low concentrations appears to act as a diffusion barrier, increasing the temperature and/or time required for degradation of the electrical leakage properties of the anodic oxide in a manner similar to the stability enhancement observed with tantalum anodes anodized in electrolyte solutions containing a relatively high concentration of orthophosphate ion, e.g., 1 to 5 wt.% or more orthophosphate.

The second mechanism through which the presence of nitrogen in the niobium or tantalum substrate gives rise to greater thermal stability of the anodic oxide/valve metal interface with respect to oxygen diffusion, particularly when the nitrogen is present in relatively large quantities, is the lowering of the chemical potential of the oxygen diffusion process (i.e., reducing the free energy liberated by the diffusion process) through the formation of relatively stable compounds of nitrogen and the valve metal substrate. Metal nitrides and sub-nitrides have a sufficiently high activation energy for decomposition that the temperatures employed for life-testing are many hundreds of degrees celsius below those required for valve metal nitride decomposition.

The effectiveness of reducing the chemical potential driving oxygen diffusion (as opposed to employing an oxygen diffusion inhibitor) is illustrated in PCT No. WO 00/15553. This patent describes the use of a class of niobium suboxide, approximating  $\text{NbO}$ , in place of niobium for the fabrication of powder metallurgy capacitor anodes. The use of niobium suboxides as capacitor materials is said to result, not only in the production of anodes having greater resistance to surface area loss during sintering, hence greater capacitance retention, but also anodes which demonstrate a low level of electrical leakage current, presumably due to the inhibition of oxygen migration due to the reduction in chemical potential for the anodic oxide/niobium suboxide system versus the anodic oxide/niobium metal system.

Although the substitution of niobium for tantalum provides for a large potential reduction in material cost due to the more plentiful supply of niobium in nature (approximately 10 to 20 times more plentiful than tantalum), the lower density of niobium (8.57 gm/cc), compared with tantalum (16.6 gm/cc), and an extremely large deposit at a site in Brazil, there exist other materials which offer the possibility for even greater savings than niobium.

WO 02/10483

PCT/US01/23613

For many years it has been recognized that titanium forms an oxide having a very high dielectric constant (approximately 85) compared with tantalum oxide (approximately 26) and niobium oxide (approximately 41). Titanium has a relatively low density (4.54 gm/cc) and is very common in nature, being the 9th most common element in the earth's crust.

The production of adherent, relatively flaw-free and electrically insulating films on titanium is quite difficult due to the sensitivity of the material to anodizing electrolyte temperature, water content, proticity, as well as chloride contamination of both electrolyte and substrate metal. A process for successfully anodizing titanium and its alloys was developed in the early 1980's and is described by Melody in British Patent Application No. GB 2168383A. The method of this patent application is also described by Rosenberg, et. al., in the paper entitled: "Anodizing Mechanism in High Purity Titanium" (presented at the "Titanium '92," 7th International Conference on Titanium, San Diego, California, 1992).

Unfortunately, although high quality dielectric films can readily be grown on titanium anodes using the methods of British Patent Application No. GB 2168383A, it has been found that anodic oxide films on titanium are subject to oxygen diffusion from the anodic oxide into the metal substrate even at room temperature. The solid solubility of oxygen in titanium is very large (almost 25 wt. %) as are the free energies of formation for the titanium suboxides. Thus titanium solid capacitor anodes are even more sensitive to thermal degradation than niobium solid capacitor anodes.

In much the same manner as niobium, titanium forms a nitride, TiN, and a series of suboxides. These materials possess high electrical conductivity and relative chemical inertness. While it is apparent that anodes fabricated from titanium nitride or suboxides should give rise to much more thermally stable anodic oxide films for the same reasons found with tantalum or niobium, unfortunately these materials give rise to oxygen evolution when biased positive in aqueous solutions and do not give rise to barrier-type anodic oxide films (or do so with such extremely low efficiencies that, for all practical purposes, they remain anodic oxide film-free).

In order to test this type of material, anode compacts were pressed from titanium nitride powder obtained from the GPS Chemical Company. These anode

WO 02/10483

PCT/US01/23613

compacts were pressed to close to the theoretical density for the material in order to minimize current flow to any internal surfaces of the sintered anodes in order to facilitate study of current flow through the relatively small surface area represented by the envelope surrounding the anode bodies. The anode compacts were equipped with embedded tantalum wires for electrical contacts. The tantalum nitride anode compacts were then sintered at 1,600° C for 20 minutes to produce consolidated titanium nitride anode bodies at near the theoretical density for the material.

It is noted that for capacitor production purposes, powder metallurgy valve metal anode compacts are generally produced at 1/3 to 2/3 of the theoretical density of the valve metal in order to make use of the large internal surface area of the anodes. The titanium nitride anode bodies, described above, were prepared for testing purposes only in order to study the anodizing behavior of the consolidated material, as one would study the behavior of foil coupons, without the complication of phenomena, such as gas evolution, arising from the reactions within the fine pores of traditional porous anodes.

The anodic film-forming properties of the full-density titanium nitride anodes were then determined in dilute phosphoric acid by suspending an anode in a stainless steel beaker of 0.1% phosphoric acid at 85° C and applied d.c. voltage with the anode biased positive. As soon as the hydrogen reduction potential was reached, hydrogen was evolved at the stainless steel beaker and oxygen at the anode surface. There was no sign of anodic film formation, and increasing the applied voltage was found to increase the current; the current did not decay with time as is the case during anodic oxide film growth.

The gassing and lack of anodic film formation in this experiment are similar to (but even more pronounced than) the results obtained by anodizing titanium anodes in hot, dilute acids. In light of the successful results obtained anodizing titanium by employing the electrolytes and methods described in British Patent Application No. GB 2168383A, a full-density titanium nitride anode was immersed in a 25° C, 10 vol. % solution of 85% phosphoric acid in N-methyl-2-pyrrolidone (one preferred embodiment of GB 2168383A) contained in a stainless steel beaker. It was found that the titanium nitride anode could be readily anodized to well over 100 volts at a constant current of approximately 5 milliamperes per square centimeter. An

WO 02/10483

PCT/US01/23613

additional titanium nitride anode body (full density) was anodized to 100 volts, again at approximately 5 milliamperes per square centimeter. Upon reaching 100 volts, the current decayed with time to a value less than 1% of the initial value, as is the case with tantalum, aluminum and other valve metal materials used to fabricate electrolytic capacitors. Thus the ability to anodize derivatives of valve metals which have been found to be difficult or impossible to anodize in aqueous electrolytes, such as the nitrides, and suboxides of titanium, etc., through the use of the electrolytes and methods of GB 2168383A was demonstrated.

Although the electrolytes and methods of GB 2168383A represent a major advancement over prior art, these methods and electrolytes have certain shortcomings from a manufacturing standpoint. The polar, aprotic solvents of this patent are difficult to contain in anodizing tank plumbing systems. It is also very difficult to maintain the water content of the electrolytes of GB 2168383A below 2 wt. % while anodizing at 30° C or below without air-tight anodizing tank covers, vacuum-treatment to reduce the electrolyte water content, etc. The anodized anodes must be carefully transferred from the anodizing tanks to rinse systems so as not to allow the electrolytes of GB 2168383A to drip onto floors, equipment, or personnel due to the aggressive solvent action of these electrolytes (the electrolytes present tend to attack flooring and machine finishes, as well as operator clothing).

There also exist technical/process disadvantages with the electrolytes/methods of GB 2168383A. The resistivity of the electrolytes of this patent tend to exhibit excessively high resistivities at the anodizing temperatures where these electrolytes have been found useful (i.e., below approximately 30° C), generally in excess of 1,000 ohm-cm at 1 kHz. The rapid and thorough anodizing of powder metallurgy anodes fabricated from finely powdered valve metals and designed for low voltage applications has been found to require electrolyte resistivities, at anodizing temperatures, of less than about 500 ohm-cm at 1 kHz, and preferably on the order of 250 ohm-cm or less.

The aproticity of the electrolyte solvents of GB 2168383A (necessary to minimize adverse reactions during anodizing of very reactive substrates, such as titanium metal) presents an additional problem in the anodizing of porous anodes fabricated from finely powdered materials. The orthophosphate ion tends to

WO 02/0483

PCT/US01/23613

accumulate within the anode bodies due to electrostatic attraction, with the cations (assuming amine salts are used to obtain minimum electrolyte resistivity) accumulating near the cathode surfaces. The orthophosphate ions within the anode bodies react with the low water content of the electrolytes to form orthophosphoric acid. Orthophosphoric acid is poorly ionized in aprotic solvent solutions and, in consequence, the resistivity of the electrolyte within the anode bodies rises to high levels, resulting in incomplete internal oxide formation unless very long anodizing times are employed.

10 **Summary of the Invention**

The invention is directed to a non-aqueous electrolytic solution comprising glycerine and at least one soluble salt formed by the neutralization of at least one non-halogen-containing organic or inorganic acid anion with at least one alkali metal, ammonium, or protonated amine cation. The acid anion is derived from an acid having a pKa lower than phosphoric acid. In particular, the invention is directed to a non-aqueous electrolytic solution comprising glycerine and ammonium nitrate.

The invention is further directed to a method of anodizing comprising anodizing an anode at a temperature of about 60°C to about 125°C, particularly 80°C to about 95°C, until a uniform anodic oxide film is formed over the entire anode surface with the non-aqueous electrolytic solution wherein the anode comprises a valve metal-derived nitride, sub-nitride, oxide, or sub-oxide, or an alloy thereof, a mixture thereof, or a metallic glass composition thereof.

The invention is also directed to a capacitor comprising an anode prepared from valve-metal derivative powder and a non-aqueous electrolytic solution comprising glycerine and at least one soluble salt formed by the neutralization of at least one non-halogen-containing organic or inorganic acid anion with at least one alkali metal, ammonium, or protonated amine cation; wherein the acid anion is derived from an acid having a pKa lower than phosphoric acid, and wherein the valve-metal derivative is a valve metal-derived nitride, sub-nitride, oxide, or sub-oxide, or an alloy thereof, a mixture thereof, or a metallic glass composition thereof.

WO 02/10483

PCT/US01/23613

Detailed Description of the Invention

It was discovered that titanium-derived materials, such as titanium nitride, which contain additional elements, such as nitrogen or oxygen, serve to reduce the chemical potential driving oxygen diffusion from anodic oxide into a substrate, and tend to reduce the reactivity of the material during anodizing. The reduction in reactivity of titanium compounds, such as the nitride or suboxides, eliminates the need for anodizing electrolytes using polar, aprotic solvents. These materials cannot be anodized in aqueous solutions, but it was discovered that they can be anodized in polar, protic solvents, such as polyhydric alcohols, containing less than about 2% water.

It was further discovered that titanium-derived materials, such as titanium nitride, which have an enhanced resistance to oxygen migration from the anodic oxide film can be successfully anodized at temperatures above the approximately 30°C upper limit of the method of GB 2168383A. More specifically, it was discovered that anodizing temperatures as high as those traditionally used for titanium anodes (i.e., 80°C to 90°C) may be successfully employed. Synergistically, polyhydric alcohol-based anodizing electrolytes maintained at a temperature of 80°C to 90°C in contact with the atmosphere reach an equilibrium water content of approximately 1 wt.%, well within the range suitable for anodizing oxygen diffusion-resistant titanium-derived materials.

The suitability of various polyhydric alcohols for use in the electrolytes of the invention depends upon several factors, including thermal stability, dielectric constant, and boiling point (and associated evaporation rate). It was discovered that the polyhydric alcohol, glycerine (also known as "glycerol", "glycerin", "1,2,3-propane triol", etc.), is unique among the polyhydric alcohols in its suitability for use in the electrolytic solvent system of the invention.

Glycerine has excellent thermal stability in contact with air at temperatures of 80°C to 90°C. Glycerine also has a relatively high dielectric constant of 42.5 at 25°C and so gives rise to ionization of dissolved salts to yield conductive electrolyte solutions. Glycerine has a high boiling, 289°C, and a low vapor pressure at 80°C to 90°C so that minimal evaporation of the electrolyte occurs on standing in an anodizing tank at 90°C. In contrast, ethylene glycol, propylene glycol, 1,3-propane diol,



WO 02/10483

PCT/US01/23613

2-methyl-1,3-propane diol, and the butane diols, all have boiling points at or below 230°C and have excessive evaporation rates at 80°C to 90°C. Furthermore, several of the lower molecular weight diols, such as ethylene glycol, diethylene glycol, and hexylene glycol are moderately toxic materials and care must be taken to not expose workers to the liquids/vapors from these materials. Glycerine, in contrast, has a very low order of toxicity.

Glycerine is readily available from a number of suppliers, and, in bulk, at low cost. Synthetic glycerine is preferable to glycerine from natural (animal) sources as the latter tends to contain 100 ppm or more of protein-like materials which scorch to form dark deposits and which darken the electrolyte when used at 80°C to 90°C.

Orthophosphate salts which are soluble in glycerine do not provide electrolyte solutions which are sufficiently conductive for efficient 80°C to 90°C anodizing of porous anodes having a fine pore structure. It was then discovered that orthophosphate salts are not necessary to provide a suitable electrolytic solution.

Electrolytes used to anodize valve metals, such as tantalum and niobium, containing only minimal amounts of an oxygen migration-suppressing element, such as nitrogen, generally contain phosphoric acid (orthophosphate ion) which is incorporated into the anodic oxide film during anodizing. The incorporated phosphate acts to suppress oxygen migration in anodic films. There appears to be little need for oxygen-incorporated phosphate for thermal stability with films formed on valve metal-derived substrates, such as tantalum nitride, niobium nitride, or titanium nitride, due to the presence of an ample amount of an oxygen migration-inhibiting element in the substrate prior to anodizing.

It was discovered that glycerine-soluble and thermally stable reaction products (salts) formed by replacing the ionizable hydrogen atoms in organic or inorganic, non-halogen-containing acids, stronger than phosphoric acid (i.e., pKa lower than that of phosphoric acid in glycerine), with alkali metal ions, ammonium ions, and/or protonated amine ions give good results as ionogens. Suitable ionogens include, but are not limited to, ammonium nitrate, dimethyl ethanolamine nitrate, dimethyl ethanolamine sulfate, dimethylethoxy ethanolamine nitrate, and dimethylethoxy ethanolamine sulfate. Among these ionogens, ammonium nitrate has particularly desirable properties. Ammonium nitrate is readily soluble in glycerine, and it is

WO 02/10483

PCT/US01/23613

possible to prepare the solution containing in excess of 10 wt. % ammonium nitrate at room temperature by simply stirring the materials together.

The low pKa of nitric acid combined with the high solubility of the ammonium ion in polyhydric alcohols and the high equivalent conductance of both the ammonium and the nitrate ions gives rise to high electrical conductivity/low electrical resistivity for solutions of ammonium nitrate in glycerine. Below are comparative resistivities for glycerine solutions of ammonium nitrate and dibasic potassium phosphate at approximately 85°C.

1 kHz Resistivity, ohm-cm at 85°C

Concentration	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
1 wt. %	1950	840
2 wt. %	1076	456
5 wt. %	530	185
10 wt. %	383	93

The much higher conductivity of the ammonium nitrate solutions is readily apparent.

It was discovered that an 85°C to 90°C solution of ammonium nitrate in glycerine containing approximately 1 wt. % water is capable of producing an anodic oxide film of a highly insulating nature on a titanium nitride substrate.

The present invention is thus directed to non-aqueous solutions of glycerine and at least one soluble salt formed by the neutralization of non-halogen-containing organic or inorganic acid anions with alkali metal, ammonium, and/or protonated amine cations. The acid anions are formed from acids having a lower pKa than phosphoric acid, such as but not limited to, nitric acid and sulfuric acid. Preferably, the soluble salt is ammonium nitrate.

By non-aqueous solutions, it is meant that the solution has less than 5 wt% water, preferably less than 2 wt% water and more preferably less than 1 wt% water.

The amount of soluble salt in the glycerine solution is about 0.5 to about 15 wt%, preferably about 5 to about 10 wt%, based on the total weight of the solution.

The glycerine solutions in accordance with the invention retain a greater portion of their conductivity within fine anode body pores and interstices of the anode than do glycerine solutions of phosphate salt analogues. Glycerine solutions of ammonium nitrate are unexpectedly stable with respect to thermal decomposition at 80°C to 90°C

WO 02/10483

PCT/US01/23613

and tend to reach an equilibrium water content of approximately 0.5-1 wt. % at this temperature when exposed to the atmosphere. This combination of thermal stability and equilibrium water content make these solutions well suited for anodizing valve metals or valve metal-derived nitrides, sub-nitrides, or suboxides at 80°C to about 90°C.

Anodizing electrolytic non-aqueous solutions produced with such glycerine solutions of salts described above are suitable for anodizing valve metals and valve metal-derived nitrides and suboxides. Suitable valve metal nitrides include, but are not limited to, titanium nitride, niobium nitride, and tantalum nitride. Suitable valve metal sub oxides, include, but are not limited to titanium suboxides.

The invention is directed to a method of anodizing an anode prepared from a valve metal-derived nitride, sub-nitride, oxide, sub-oxide, or an alloy thereof, a mixture thereof, or a metallic glass compositions thereof. The anodizing is conducted at a temperature of about 60°C to about 125°C until a uniform anodic oxide film is formed over the entire anode surface with the non-aqueous electrolytic solution. The thickness of the film is determined by the applied voltage.

Preferably the anodizing temperature is about 80 °C to about 95 °C, more preferably about 84°C to about 92°C.

The invention is further directed to preparing a capacitor by anodizing an anode prepared from a valve-metal derivative powder using the non-aqueous electrolytic solution. The valve-metal derivative powder is a valve metal-derived nitride, sub-nitride, oxide, or sub-oxide, or an alloy thereof, a mixture thereof, or a metallic glass composition thereof.

It should be understood that small modifications of the of the solvents and/or solute of the present invention can be made without departing from the spirit of this disclosure, e.g., it is anticipated that small amounts of orthophosphate (up to the solubility limit) can be added to the electrolyte to advantage and that small amounts of diols, such as propylene glycol, will not adversely effect the electrolytes of the present invention.

#### Examples

##### Example 1

WO 02/10483

PCT/US01/23613

A 0.14 gram anode body was pressed to near theoretical density from GPS titanium nitride powder and sintered at 1600°C for 20 minutes, producing an almost solid slug having a very rough surface. The body was suspended by a tantalum riser wire in a 250 ml stainless steel beaker containing a solution of 15 grams of ammonium nitrate in 275 grams of glycerine (approximately 1% water content) at 80°C - 90°C.

A current of 20 milliamperes was applied until the voltage reached 20 volts (in about 11 minutes), then the current was allowed to "age down" overnight. After approximately 15½ hours at voltage, the current had decayed to 0.015 to 0.017 milliamperes, an extremely low value considering the high impurity content of the starting material (over 500 ppm of carbon and iron).

This example demonstrates the ability to anodize titanium nitride at 80°C - 90°C with ammonium nitrate in glycerine.

#### Example 2

In order to test the efficacy of the electrolyte of the invention when anodizing a traditional valve metal, a tantalum foil coupon having approximately 40 square centimeters of immersed surface area was anodized at 86°C in a 5 wt. % solution of ammonium nitrate in glycerine (containing approximately 1% water). A current density of 1 milliamperes per square centimeter was employed (40 milliamperes total current) giving a time to reach 100 volts of approximately 4 minutes, 20 seconds. The coupon then "aged down" normally. The current after 1 minute at voltage was 2.72 milliamperes, after 5 minutes at voltage was 1.10 milliamperes, after 31 minutes at voltage was 0.22 milliamperes, and after 40 minutes at voltage was 0.179 milliamperes.

This example demonstrates that the electrolyte of the invention is capable of anodizing a coupon of the traditional valve metal, tantalum, to a voltage level commonly used to form the anodic oxide in the manufacture of electrolytic capacitors.

#### Example 3

In order to determine the ability to anodize the deep recesses and interstices of relatively large capacitance, powder metallurgy anodes with the electrolyte of the

WD 02/10483

PCT/US01/23613

invention, the following experiment was conducted: 8 anodes fabricated from Showa S-506 tantalum powder and exhibiting a capacitance of approximately 650 microfarads when anodized to 20 volts in dilute phosphoric acid at 80°C were welded to an aluminum process bar and were suspended in a 5 wt. % solution of ammonium nitrate in glycerine (about 1% water content) contained in a small anodization tank maintained at a temperature of 84°C to 92°C. A cathode screen standoff (i.e., the distance between the bottoms of the anodes and the top of the cathode screen) of slightly less than 1 centimeter was employed.

A current of 0.9 ampere (approximately 9 microamperes per microfarad-volt) was applied until the anodes reached 20 volts. The time required to reach 20 volts was approximately 15 minutes. The anodes were then held at voltage for an additional 6 hours, 10 minutes. The anodes were then rinsed in de-ionized water, dried at 85°C, and wet cell tested in 17 wt. % phosphoric acid to obtain capacitance and d.c. leakage current measurements. The results are below.

Part Number	120 Hz Capacitance (microfarads)	D.C.L. with 60 second charge (nanoamperes/microfarad-volt)
1	656.92	0.34
2	641.00	0.52
3	652.66	0.87
4	660.73	0.53
5	650.05	0.59
6	651.54	0.94
7	653.04	0.48
8	648.49	2.03
Average	651.80	0.788
Std. Dev.	5.84	0.541

The data indicates that all of the anodes are completely anodized; the capacitance standard deviation of 5.84 microfarads is very small for a capacitance target of 650 microfarads. The d.c.l. data also indicates that the oxide is of high quality with respect to leakage current in spite of the absence of orthophosphate ion.

In a comparative test, a bar of anodes of the same rating (i.e., 650 microfarads) was anodized to 20 volts in 10 wt. % dibasic potassium phosphate solution in glycerine at 90°C. After these anodes were held at voltage for a similar period of time (i.e., approximately 6 hours), they were found to be incompletely anodized on the

WO 02/10483

PCT/US01/23613

inside. Fractured anodes were a different color in the center (signifying a different oxide thickness) than the external anode color. The results of this experiment indicate that the pKa of phosphoric acid is not low enough to give sufficient conductivity within the anode pores for the purposes of the process/electrolyte of the invention.

5 That the incomplete anodization of the interior portion of the anodes with the phosphate salt is due to the excessively high pKa of phosphoric acid and not due to the electrolyte resistivity (5%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in glycerine, resistivity = 185 ohm-cm, 10%  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  in glycerine, resistivity = 383 ohm-cm, both at 90°C) is demonstrated by the fact that a solution of 10 wt. % potassium formate in glycerine has an even lower 90°  
10 C resistivity (140 ohm-cm) than 5 wt. % ammonium nitrate in glycerine (185 ohm-cm) but when used to anodize the 650 microfired anodes (20 volts) used for the test, an even greater fraction of the interior portion of the anodes is incompletely anodized than with the  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ /glycerine electrolyte. This can only be explained by the still higher pKa of formic acid (than phosphoric acid) in glycerine.

15 Additionally, electrolytes of the invention, i.e., solutions of ammonium nitrate in glycerine, have an unanticipated high degree of thermal stability at the temperature range useful for the purposes of the process of the invention, that is, over the temperature range of about 60°C to 125°C and more particularly, from about 80°C to 90°C. Even at 10 wt. % ammonium nitrate concentration, the electrolyte solutions are  
20 slow to discolor at 90°C and maintain their original resistivity for at least 3 weeks at this temperature.

#### Example 4

25 A sample of 5 wt. % ammonium nitrate in glycerine was maintained at a temperature of 80°C to 90°C for 1 week in a stainless steel beaker, open to the atmosphere. During this period, various anodes and valve metal coupons were anodized in this electrolyte.

After 1 week at 80°C to 90°C, a sample of the electrolyte solution was submitted  
30 for analysis. The results are given below.

Water Content = 0.895%  
(determined by Karl Fisher Analysis)

WD 02/10483

PCT/US01/23613

Chromium = 0.08 ppm  
Iron = 0.60 ppm  
Nickel = 0.17 ppm  
(above determined by ICP analysis)

5 A second sample of 5 wt. % ammonium nitrate in glycerine was maintained at a temperature of 80°C to 90°C for 6 weeks in a small anodizing tank, open to the atmosphere. During this period, various anodes and valve metal coupons were anodized in this electrolyte.

10 After 6 weeks at 80°C to 90°C, a sample of the electrolyte solution was submitted for analysis. The results are given below.

Water Content = 0.715%  
(determined by Karl Fisher Analysis)

15

Chromium = 0.07 ppm  
Iron = 0.51 ppm  
Nickel = 0.17 ppm  
(above determined by ICP analysis)

20

The electrolyte solutions of ammonium nitrate in glycerine are very stable at 80°C to 90°C with respect to thermal decomposition and change in resistivity, and do not give rise to corrosive byproducts which attack stainless steel.

25 Glycerine solutions of ammonium nitrate (10 %) decompose smoothly to gases, leaving little ash or char when heated to several hundred degrees C on glass slides on a hotplate. There was no evidence of violent reaction during this testing.

By contrast, solutions of ammonium nitrate (5 % to 10 %) in other polar, high boiling point solvents, such as polyethylene glycol, polyethylene glycol monomethyl ether, or polyethylene glycol dimethyl ether, decomposes rapidly at 80° C to 90° C, giving rise to dark red-brown solutions of unknown chemistry after only 1 to 2 hours at this temperature range.

30

WD 02/10483

PCT/US01/23613

## WHAT IS CLAIMED IS:

- 1 1. A non-aqueous electrolytic solution comprising glycerine and at least one  
2 soluble salt formed by the neutralization of at least one non-halogen-containing  
3 organic or inorganic acid anion with at least one alkali metal, ammonium, or  
4 protonated amine cation; wherein the acid anion is derived from an acid having a pKa  
5 lower than phosphoric acid.
- 1 2. The non-aqueous electrolytic solution according to claim 1 wherein the soluble  
2 salt is ammonium nitrate, dimethyl ethanolamine nitrate, diethyl ethanolamine  
3 sulfate, dimethylethoxy ethanolamine nitrate, or dimethylethoxy ethanolamine sulfate.
- 1 3. The non-aqueous electrolytic solution according to claim 2 wherein the soluble  
2 salt is ammonium nitrate.
- 1 4. The non-aqueous electrolytic solution according to claim 1 wherein water  
2 content is less than 2 wt%, based on total weight of the solution.
- 1 5. The non-aqueous electrolytic solution according to claim 4 wherein water  
2 content is less than 1 wt%, based on total weight of the solution.
- 1 6. The non-aqueous electrolytic solution according to claim 1 comprising about  
2 0.5 wt% to about 15 wt% of the soluble salt, based on total weight of the solution.
- 1 7. The non-aqueous electrolytic solution according to claim 6 comprising about  
2 5 wt% to about 10 wt% of the soluble salt, based on total weight of the solution.
- 1 8. A non-aqueous electrolytic solution comprising glycerine and ammonium  
2 nitrate.
- 1 9. A method of anodizing an anode comprising anodizing at a temperature of about  
2 60°C to about 125°C until a uniform anodic oxide film is formed over the entire anode



WO 02/10483

PCT/US91/23613

- 1 surface with the non-aqueous electrolytic solution according to claim 1; wherein the  
2 anode comprises a valve metal-derived nitride, sub-nitride, oxide, or sub-oxide, or an  
3 alloy thereof, a mixture thereof, or a metallic glass composition thereof.
- 1 10. The method according to claim 9 wherein the temperature is about 80°C to  
2 about 95°C.
- 1 11. The method according to claim 10 wherein the temperature is about 84°C to  
2 about 92°C.
- 1 12. The method according to claim 9 wherein the anode comprises tantalum nitride,  
2 niobium nitride, or titanium nitride.
- 1 13. A capacitor comprising an anode prepared from a valve-metal derivative  
2 powder and a non-aqueous electrolytic solution comprising glycerine and at least one  
3 soluble salt formed by the neutralization of at least one non-halogen-containing  
4 organic or inorganic acid anion with at least one alkali metal, ammonium, or  
5 protonated amine cation; wherein the acid anion is derived from an acid having a pKa  
6 lower than phosphoric acid, and wherein the valve-metal derivative powder is a valve  
7 metal-derived nitride, sub-nitride, oxide, or sub-oxide, or an alloy thereof, a mixture  
8 thereof, or a metallic glass composition thereof.
- 1 14. The capacitor according to claim 13 wherein the soluble salt is ammonium  
2 nitrate, diethyl ethanolamine nitrate, dimethyl ethanolamine sulfate, dimethylethoxy  
3 ethanolamine nitrate, or dimethylethoxy ethanolamine sulfate.
- 1 15. The capacitor according to claim 14 wherein the soluble salt is ammonium  
2 nitrate.
- 1 16. The capacitor according to claim 13 wherein water content of the solution is less  
2 than 2 wt%, based on total weight of the solution.

WO 02/10483

PCT/US01/23613

- 1 17. The capacitor according to claim 16 wherein water content of the solution is less  
2 than 1 wt%, based on total weight of the solution.
- 1 18. The capacitor according to claim 13 wherein the solution comprises about 0.5  
2 wt% to about 15 wt% of the soluble salt, based on total weight of the solution.
- 1 19. The capacitor according to claim 18 wherein the solution comprises about 5  
2 wt% to about 10 wt% of the soluble salt, based on total weight of the solution.
- 1 20. The capacitor according to claim 13 wherein the valve-metal derivative is  
2 tantalum nitride, niobium nitride, or titanium nitride.

## フロントページの続き

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(74) 代理人 100102978

弁理士 清水 初志

(74) 代理人 100108774

弁理士 橋本 一憲

(72) 発明者 メロディー ブライアン ジョン

アメリカ合衆国 サウスカロライナ州 ヘール ウッディ クリーク ロード 124

(72) 発明者 キナード ジョン トニー

アメリカ合衆国 サウスカロライナ州 ヘール マウント パーノン サークル 108

(72) 発明者 ウィーラー デイビッド アレクサンダー

アメリカ合衆国 サウスカロライナ州 ウィリアムストン リバー ドライブ 203

(72) 発明者 レスナー フィリップ マイケル

アメリカ合衆国 サウスカロライナ州 シンプソンビル サークル スロープ ドライブ 140

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**